

6. Gomoyunov M.I., Serkov D.A. On a solution of a guarantee optimization problem under a functional constraint on the disturbance // Dynamic Games and Applications, doi: 10.1007/s13235-018-0279-1.

7. Gomoyunov M.I., Karandina V.O., Mezentsev I.P., Serkov D.A. On the stability of a solution of a guarantee optimization problem under a functional constraint on the disturbance // IFAC-PapersOnLine, 2018. (в печати)

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МАНГАНИТА ЛАНТАНА ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ

Ким А. В., Каймиева О.С.

Уральский федеральный университет г. Екатеринбург, Россия

kim-angelina_95@mail.ru

Аннотация. Данная работа посвящена получению и исследованию структуры соединений состава $\text{La}_{1-2x}\text{Bi}_x\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ ($x=0.15, 0.25, y=0.0-0.4$) и их физико-химических свойств. Соединения получены по стандартной керамической технологии. Аттестация проведена с помощью рентгенофазового анализа, на основании которого рассчитаны кристаллографические характеристики образцов. Определен размер частиц, изучены пористость образцов, морфология поверхности и скола порошкообразных образцов и спеченных в виде брикетов. Построены температурные зависимости магнитной восприимчивости для некоторых составов и определены температуры Кюри. Получена зависимость электропроводности однофазного образца в зависимости от парциального давления кислорода. Методом дилатометрического анализа исследовано линейное изменение размеров образца в зависимости от температуры и определена величина коэффициента термического расширения.

Ключевые слова: манганит лантана, перовскитоподобные соединения, твердофазный синтез, рентгенофазовый анализ, лазерная дифракция, гидростатическое взвешивание, сканирующая электронная микроскопия, магнитная восприимчивость, электропроводность, дилатометрический анализ

OBTAINING AND STUDYING OF NEW CATHODE MATERIALS BASED ON LANTHANUM MANGANITE FOR ELECTROCHEMICAL DEVICES

Kim A., Kaymиеva O.

Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia

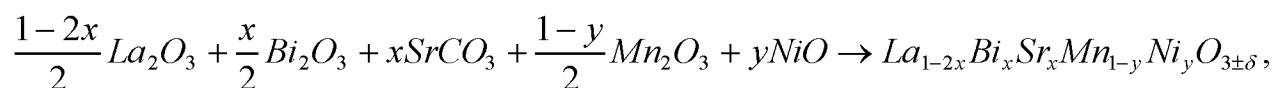
Abstract. The present work deals with obtaining and studying of a structure and physic and chemical properties of the compounds with composition $La_{1-2x}Bi_xSr_xMn_{1-y}Ni_yO_{3\pm\delta}$ ($x=0.15, 0.25, y=0.0-0.4$). The samples were obtained by solid state reaction. A phase composition was checked using X-ray diffraction analysis. Crystallographic characteristics were calculated. A particles size was determined. A porosity, surface and chip morphology of the sintered and powder samples has been studied. Temperature dependences of magnetic susceptibility have been plotted for some samples. The electroconductivity dependence from oxygen partial pressure was obtained for single phase sample. Linear changing of sample sizes from temperature was measured using dilatometric analysis. The value of thermal expansion coefficient was determined.

Key words: lanthanum manganite, perovskite-like compounds, solid state synthesis, X-ray diffraction analysis, laser diffraction, Archimed method, scanning electron microscopy, magnetic susceptibility, electrical conductivity, dilatometric analysis

В качестве электродных материалов для твердооксидных топливных элементов перспективными являются перовскитоподобные соединения на основе манганита лантана $LaMnO_3$. Манганиты используются в керамическом виде как высокотемпературные проводники и электроды термопар для электрохимических устройств, а также в качестве катализаторов [1]. Введение подходящих элементов может улучшить характеристики материалов по электропроводности и химической стабильности.

В данной работе ионы Bi^{3+} и Sr^{2+} были выбраны в качестве допанта на позицию лантана, ионы Ni^{2+} – на позицию марганца.

Для твердофазного синтеза образцов были использованы следующие исходные соединения: La_2O_3 , Bi_2O_3 , $SrCO_3$, Mn_2O_3 , NiO (квалификации х.ч. и выше). Смеси оксидов и карбонатов взяты в стехиометрическом соотношении по уравнению реакции:



где $x=0.15, 0.25$; $y=0.0-0.4$.

Смеси исходных веществ тщательно перетирали в агатовой ступке с использованием этилового спирта в качестве гомогенизатора. Затем подвергали отжигу в интервале температур 600-1200°C с промежуточными перетираниями после каждого отжига. Время выдерживания на каждой стадии составило 8 часов. В интервале температур 1000-1200°C синтез проводили в виде спрессованных брикетов.

Аттестацию полученных порошкообразных образцов проводили с помощью рентгенофазового анализа. Для РФА был использован рентгеновский дифрактометр ДРОН-3 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, Россия). Рентгенограммы снимали в интервале углов $2\theta=5-72^\circ$ со скоростью 2 градуса в минуту.

На основании результатов РФА определено, что твердые растворы имеют ограниченную область гомогенности ($x=0.15, y=0.0-0.2$; $x=0.25, y=0.0-0.1$). Структура полученных соединений на основе манганита лантана $\text{La}_{0.93}\text{MnO}_3$ является ромбоэдрической (пр. гр. R-3c). При большем содержании ионов никеля образуются дополнительные фазы на основе оксида никеля NiO и оксида висмута, стабилизированного стронцием, $\text{Bi}_{1.72}\text{Sr}_{0.53}\text{O}_3$.

Рассчитаны кристаллографические параметры элементарной ячейки для однофазных соединений. Выявлено, что с увеличением концентрации ионов никеля параметры элементарной ячейки уменьшаются, при этом образцы более склонны к агломерации частиц с меньшим размером.

Определение размеров частиц полученных порошков проводили методом лазерной дифракции с помощью лазерного анализатора дисперсности SALD-7101 Shimadzu. Средний размер частиц, синтезированных твердофазным методом, для всех образцов находится в диапазоне от 1 до 20 мкм.

Для определения пористости спеченной керамики методом гидростатического взвешивания порошкообразные образцы, синтезированные твердофазным методом, были спрессованы в брикеты и спечены при 1200°C в течение 8 часов. Определенные значения пористости находятся в интервале 7-20%, что является хорошим показателем для электродных материалов.

Микроскопические исследования выполнены с помощью сканирующего (растрового) электронного микроскопа (РЭМ) JEOL JSM 6390LA (Jeol; Япония). Для проведения анализа образец не подвергался специальной обработке, был помещен на подложку, покрытую углеродной пленкой. С помощью сканирующей электронной микроскопии была исследована морфология поверхности и скола спеченного образца $\text{La}_{0.7}\text{Bi}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$,

синтезированного твердофазным методом (рис. 1), и определено, что образец является гомогенным, с зёрнами различных форм и размеров.

Для установления химического состава образца проведен локальный энергодисперсионный анализ поверхности и скола. Были выбраны точки и сняты их рентгеновские линейчатые спектры, по которым рассчитано соотношение металлических элементов на поверхности образца, равное $\text{La} : \text{Bi} : \text{Sr} : \text{Mn} : \text{Ni} = 39.75 : 3.80 : 5.19 : 46.02 : 5.00$, и на сколе образца, равное $\text{La} : \text{Bi} : \text{Sr} : \text{Mn} : \text{Ni} = 39.22 : 4.53 : 5.18 : 45.77 : 5.31$. Рассчитанные формулы исследуемого соединения близки к теоретической в пределах погрешности измерений (2 %) с незначительным уменьшением концентрации висмута и стронция в образце: на поверхности $\text{La}_{0.79}\text{Bi}_{0.08}\text{Sr}_{0.10}\text{Mn}_{0.92}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_3$ и на сколе $\text{La}_{0.78}\text{Bi}_{0.09}\text{Sr}_{0.10}\text{Mn}_{0.92}\text{Ni}_{0.11}\text{O}_3$.

Для образцов состава $\text{La}_{0.7}\text{Bi}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.7}\text{Bi}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ была исследована магнитная восприимчивость в области температур от -273.16°C до 46.85°C и сделан вывод, что образцы являются ферромагнитными. Также наблюдается уменьшение температуры Кюри с увеличением количества допанта никеля, который вносит вклад в магнитную составляющую.

Значение температуры Кюри для каждого из исследуемых образцов составляет: $T_c(\text{La}_{0.7}\text{Bi}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3) = 255 \text{ K}$, $T_c(\text{La}_{0.7}\text{Bi}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3) = 200 \text{ K}$, что по своей величине гораздо превосходит значения определенные в работе [2] для манганита лантана, допированного висмутом и медью ($T_c(\text{LaMnO}_{3\pm\delta}) = 125 \text{ K}$, $T_c(\text{LaMn}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_{3\pm\delta}) = 93 \text{ K}$, $T_c(\text{La}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Mn}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_{3\pm\delta}) = 74 \text{ K}$).

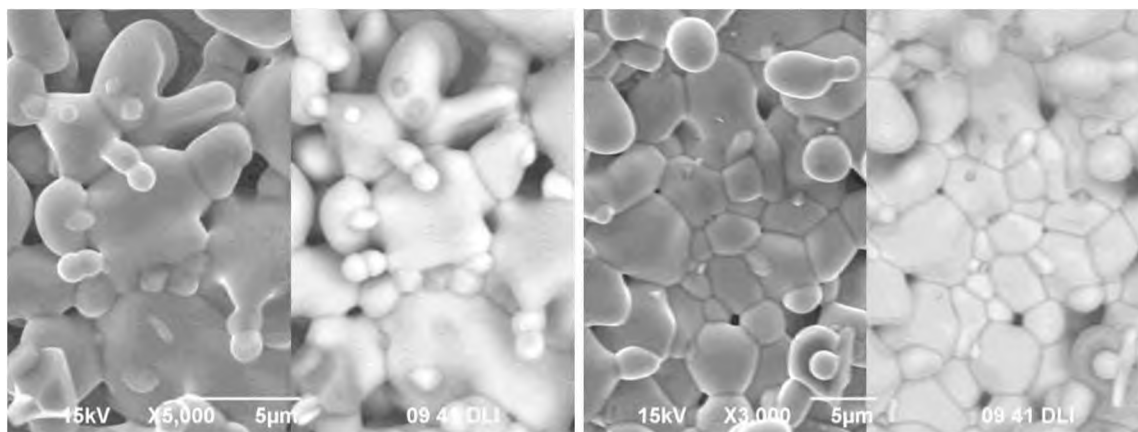


Рисунок 1 – Микроизображения поверхности (слева) и скола (справа) образца состава $\text{La}_{0.7}\text{Bi}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$, полученные во вторичных и в отраженных электронах

Исследование электропроводности в зависимости от парциального давления кислорода проводили в ячейке с платиновыми электродами на переменном токе с модулем для установки давления и температуры Zirconia M.

Порошкообразный образец прессовали в брикет и спекали при конечной температуре синтеза (1200°C). После этого таблетку платинировали и помещали в ячейку. Для измерения ячейку с образцом разогревали до 900°C . После того, как давление установилось в состоянии равновесия, производили измерение на воздухе. В дальнейшем устанавливали значения $\log(p_{\text{O}_2})$ в интервале от -0.5 до -7 с шагом 0.5. Далее определяли значения сопротивления, с помощью которых строили зависимость электропроводности от парциального давления кислорода (рис. 2).

Методом дилатометрического анализа проводили проверку образца $\text{La}_{0.7}\text{Bi}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ на наличие структурных фазовых переходов и температур, при которых они происходят. Кривые нагрева и охлаждения представляют собой прямолинейную зависимость, без видимых перегибов, что говорит об отсутствии фазовых переходов. Кривые не совпадают из-за спекания образца при высоких температурах. Значение коэффициента термического расширения приблизительно составляет $15 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

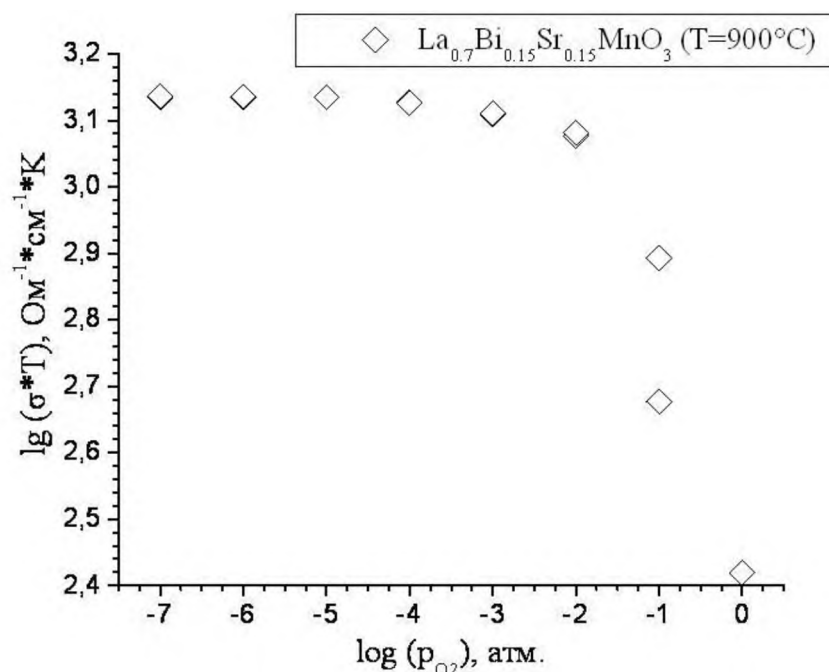


Рисунок 2 – Зависимость электропроводности $\text{La}_{0.7}\text{Bi}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ от парциального давления кислорода при $T = 900^\circ\text{C}$

Таким образом, в результате проведенной работы была показана возможность формирования твердых растворов $\text{La}_{1-2x}\text{Bi}_x\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ с составами, соответствующими заданным формульным значениям, изучена структура и определены физико-химические свойства.

Список литературы

1. Муковский, Я.М. Получение и свойства материалов с колоссальным магнетосопротивлением / Я.М. Муковский // Журнал Российского химического общества им. Д. И. Менделеева. – 2001. – Т. 45. – № 5-6. – С. 32-41.
2. Данилова, В.В. Синтез, структура и свойства твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{3\pm\delta}$: маг. дис. / В.В. Данилова. – Екатеринбург: УрФУ, 2016. – 68 с.